

# 〔研究報告〕

## メカニカルアロイング法によるTiAl系金属間化合物の製造とその評価

吉田 敏裕\*、鎌田 公一\*\*  
岩手県工業試験場 機械金属部

### Processing of TiAl Intermetallic compound by Mechanical Alloying

YOSHIDA Toshihiro, KAMADA Koichi

次期耐熱材料として期待されるTiAl金属間化合物を、メカニカルアロイング(MA)で合成した粉末から作製し、MAにおける粉末の合成過程、およびその焼結体の高温物性(硬度)を明確にした。すなわちTiとAl粉末はミリング時間の経過に伴い、粗大混合粒子、結晶質化合物粒子、そして非晶質化合物粒子へと変化し、MAによる原料粉末の非晶質化合物化が焼結体の高温硬度向上に有効であることを確認した。

キーワード：メカニカルアロイング 金属間化合物 ポールミル 粉末冶金

#### 1. 緒言

金属間化合物は脆く加工が難しいため構造用材料としては一般的ではないが、組成・組織制御による延性改善、また恒温鍛造、粉末冶金あるいは超塑性現象を利用した加工法の工夫により、耐熱や耐食部材として応用されつつある<sup>1),2)</sup>。特にTiAl金属間化合物は密度が小さく高温下でNi基超合金なみの高比強度を有し、L10型という対称性の良い結晶構造でありある程度の塑性変形も可能であるため、軽量耐熱材料として実用化にむけて研究開発がさかんに行われている<sup>2)</sup>。

このTiAlをはじめ各種金属間化合物の製造方法としてメカニカルアロイング(MA)と粉末冶金を組み合わせた方法が検討されている<sup>3)</sup>。MAは異種粉末を高エネルギーのポールミルで原子レベルまで混合する方法であり結晶質あるいは非晶質合金粉末が合成できる。よって、ミリング条件で合成粉末のさらにはその焼結体の組織や性質を制御できる可能性があり、均一微細な組織で高温強度あるいは超塑性に優れた金属間化合物の製造方法として有望である<sup>4)</sup>。

本研究ではMAを利用した金属系新素材の開発を目的に、MAにおけるTiとAl粉末のTiAl金属間化合物粉末への合成過程を考察するとともに、合成粉末を熱間等方圧加圧法<sup>5)</sup>により焼結固化し、その焼結体組織および高温物性(硬度)について検討した。

#### 2. 実験方法

MAの原料粉末にはTi粉末(99.6%, -150 $\mu$ m)とAl粉末(99.8%, -150 $\mu$ m)をTi-50at%Alに調整した混合粉末を用い、これを振動型ポールミル装置で所定時間処理した。ミリング条件を表1に示す。ポールサイズ：3/8inch、ポール充填率(ミル容器に入れたポール数/ミル容器に入る最大ポール数)：60%、粉末充填率(原料粉末重量/総ポール重量)：1.6%は、いずれも文献<sup>6)</sup>を参考に設定した値である。

表1 ミリング条件

ミリング方式	振動ポールミル 周波数：13.1Hz 振幅：18mm
ミル容器	円筒型 SUS304製 直径：54mm 深さ：40mm
ポール	SUS304製 直径：3/8inch
容器内雰囲気	Ar
ミリング時間	0 ~ 200 hr
ポール充填率	60 % (215g)
粉末充填率	1.6 % (3.54g)
原料粉末組成	Ti-50at%Al

現在 \* 岩手県工業技術センター 化学部 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2  
\*\* 岩手県工業技術センター 金属材料部 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2

ミリング完了後に粉末を容器から回収し、光学顕微鏡、E P M Aによる粉末の外観・断面観察、X線回折(Cu-K $\alpha$ )、示差走査熱量測定(D S C)による組織の同定を行った。さらに、回収粉末を熱間等方圧加圧法により温度1427K、圧力147MPaで焼結固化し、その組織についてもE P M AとX線回折を用いて評価した。また、焼結体の高温物性として温度773~1173Kのアルゴン雰囲気におけるピッカース硬度(Hv)を測定し、高温硬度とミリング粉末組織との関係について調べた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 TiAlの合成過程

ミリング時間に伴う粉末形状の変化を図1に示す。まずミリング2hrで原料粉末は直径1~3mmほどのフレーク状になり10hrでこれがすべて1mm程度の球状粒子に変わる。25hrになると球状粒子の外周部が破碎され微細粒子が現れ始め、さらに50hr以上経過するとほとんど微細粒子になった。これらの形状変化はボール間あるいはボールと容器壁との間で起こる粉末の圧接、変形、破壊の繰り返しによるものであり、ミリング時間が長くなると結晶構造の変化あるいは内部応力、転位の蓄積により粒子が脆化し微細化すると考えられる。

図2に各ミリング時間における粉末のX線回折パターンを示す。10hrでは原料粉末とほぼ同じパターンであるが、25hrからTi<sub>2</sub>Alと思われるピークが現れており、100hrではほとんどアモルファスライクなハローパターンに変化している。これより、ミリング25hrの球状粒子外周部では原子レベルに近い混合状態に達して(機械的攪拌と相互拡散による)合金化が始まっており、さらに最表面層およびその部分の破碎により発生した微細粉末においては非晶質化していると判断できる。

非晶質相の形成を確認するためD S Cで結晶化における発熱反応を調べたところ、図3に示すように発熱ピークが認められた。各パターンには2つのピークが

存在しているが、ピーク直後の温度におけるX線回折の結果から、低温側は非晶質のTi<sub>2</sub>Alへの結晶化に伴うものであり、高温側はTi<sub>2</sub>Alからさらに安定なTiAlへの遷移による発熱であることが判った。低温側のピークに注目すると、ミリング時間に従い発熱量が増えて非晶質化が進行しており、X線回折ではほとんど同じパターンを示した100hrと200hrの間でも明らかな非晶質化の程度差が見られる。

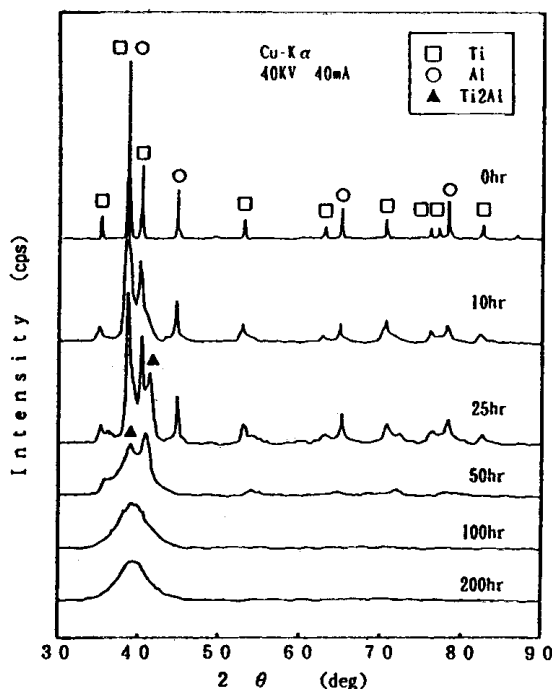


図2 ミリング粉末のX線回折パターン

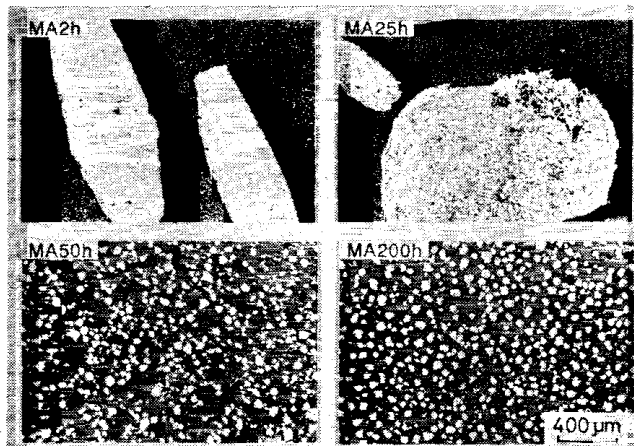


図1 ミリング時間による原料粉末の断面形状変化

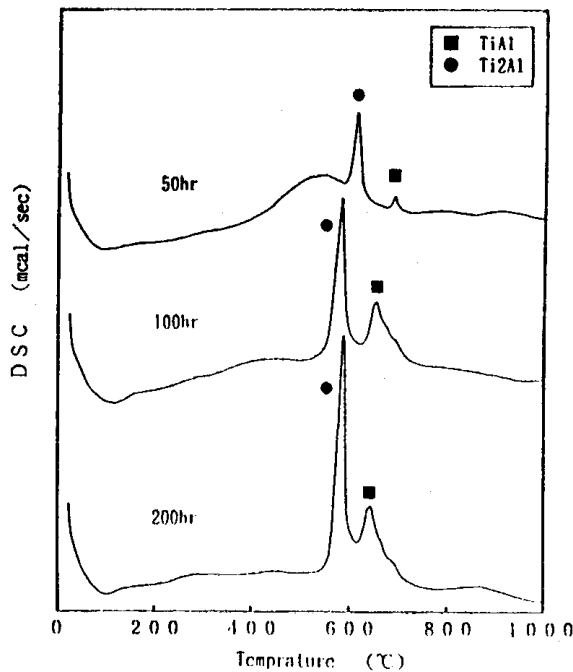


図3 ミリング粉末のD S C発熱ピーク

以上のように粉末組織はミリング時間すなわちミルボールから粉末に加えられるエネルギー量により変化しているわけだが、このことはミリング時間に限らずミル容器やボールのサイズあるいはボールや粉末の充填率といった他の条件によっても粉末の組織が決定されることを示唆している。

### 3-2 焼結体組織と高温硬度

図4はMAで合成した結晶質粉末(50hrミリング)と非晶質粉末(200hrミリング)そしてMA前の混合粉末(Ti-50at%Al)それぞれの焼結体におけるX線回折パターンを示している。いずれにおいてもTiAlと若干のTi<sub>2</sub>Alが確認でき、TiAlマトリックス中にTi<sub>2</sub>Alが分散した組織となっていることが予想される。また、EPMAにより焼結体の元素分布を観察した結果、TiとAlの分散状態は非晶質粉末の場合に最も均一であったことより、粉末の混合状態は焼結体組織の均一性に大きな影響を及ぼすことが確認できた。なお、焼結体にはミル容器およびボールの主成分であるFeやNiが含まれており、ミリング時間の長い非晶質粉末のもの

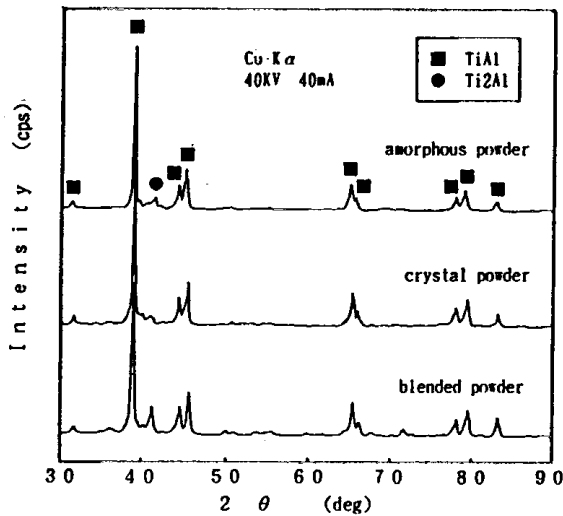


図4 合成粉末別の焼結体X線回折パターン

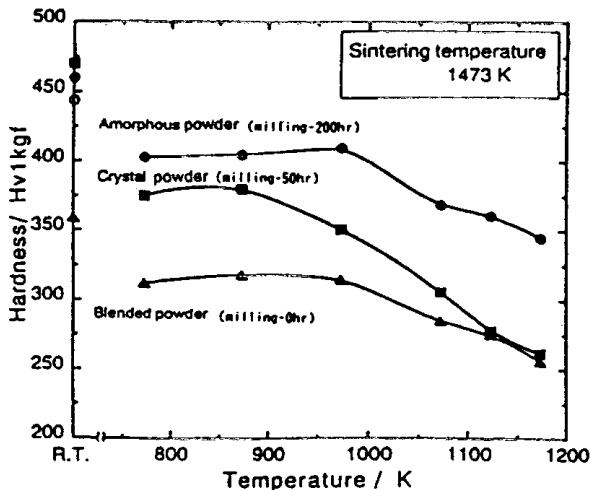


図5 焼結体の高温雰囲気における硬度変化

のにより多く混入していた。MAではこのようなミリング媒体成分の混入が避けられないため、今後、媒体への予備コーティング、容器形状やミリングエネルギーを調整する等の対策、あるいは媒体成分の混入による焼結体の機械的特性をはじめとする諸特性への影響について検討する必要がある。

次に各焼結体の高温における硬度変化を図5に示す。測定温度範囲の全般にわたり非晶質粉末の焼結体が最も硬く、続いて結晶質、混合粉末の順となっている。この傾向は各焼結体組織の結晶粒サイズの違いによるものであり、原料粉末の混合が進むに従い焼結体の結晶粒はより微細化する、あるいは高温下での結晶粒成長が抑制されると考えられる。

## 4. 結 言

MAによるTiAl金属間化合物粉末の合成過程を調べた結果、TiとAlの混合粉末はミリング時間の経過に伴い、粗大混合粒子→結晶質合金粉末→非晶質合金粉末と変移し、諸ミリング条件すなわちミリングボールから粉末に与えられるエネルギーにより合成粉末の結晶状態が決定されることが判った。また、合成したTiAl金属間化合物粉末を熱間等方圧加圧法で焼結し、焼結体の組織および高温雰囲気における硬度を調べた結果、MAによる原料粉末の非晶質化は焼結体組織の均質化や高温硬度向上に有効であることが判明した。

本研究は、平成5年度国立試験研究機関共同研究推進事業として実施したものである。

## 5. 文 献

- 1) 辻本得蔵：金属,62(1992.4),4.
- 2) 日野春樹、宮下卓也、南方俊一：軽金属,43(1993),545.
- 3) 朴 容浩、橋本 等、渡辺龍三：粉体および粉末冶金,39(1992),884.
- 4) 時実正治：工業材料,40(1992.8),54.
- 5) 小泉光恵、西原正夫：等方加圧技術、日刊工業新聞社(1988)
- 6) 朴 容浩、山内克久、橋本 等、渡辺龍三：粉体および粉末冶金,38(1991),914.